

METHOD FOR FORMING FLUORINATED IONOMERS**Publication number:** JP2004537612T**Publication date:** 2004-12-16**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C08J7/14; C08F8/44; C08F14/00; C08J5/18; C08J5/20;
H01M2/16; H01M8/10; C08J7/00; C08F8/00;
C08F14/00; C08J5/18; C08J5/20; H01M2/16;
H01M8/10; (IPC1-7): C08F8/44; C08F14/00; C08J7/14;
C08L27/16

- European: C08F8/44; C08J5/18; C08J5/20; H01M2/16C3;
H01M8/10E2

Application number: JP20030513106T 20020709

Priority number(s): US20010305128P 20010713; WO2002US21527
20020709

Also published as:

WO03007453 (A3)

WO03007453 (A2)

EP1407525 (A3)

EP1407525 (A2)

EP1407525 (A0)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP2004537612T

Abstract of corresponding document: **WO03007453**

This invention concerns a method for forming ionomers by treatment with ammonium carbonate of copolymers having a substantially fluorinated, but not perfluorinated, polyethylene backbone having pendant groups of fluoroalkoxy sulfonyl fluoride. Ionomers derived therefrom by ion exchange are useful in electrochemical applications such as batteries, fuel cells, electrolysis cells, ion exchange membranes, sensors, electrochemical capacitors, and modified electrodes.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

文献5

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-537612

(P2004-537612A)

(43) 公表日 平成16年12月16日 (2004. 12. 16)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/44	C08F 8/44	4F073
C08F 14/00	C08F 14/00 510	4J100
C08J 7/14	C08J 7/14 CEW	
// C08L 27:16	C08L 27:16	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2003-513106 (P2003-513106)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年7月9日 (2002. 7. 9)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月6日 (2004. 1. 6)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/021527		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/007453		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年1月23日 (2003. 1. 23)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ
(31) 優先権主張番号	60/305, 128		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年7月13日 (2001. 7. 13)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	ベキアリアン, ポール・グレゴリー
			アメリカ合衆国デラウェア州19810ウ
			イルミントン・キンブロードライブ262
			1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化アイオノマーの形成方法

(57) 【要約】

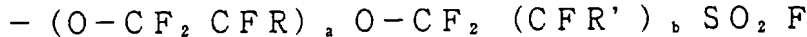
本発明は、フルオロアルコキシスルホニルフルオリドの側基を有し実質的にフッ素化されているがパーフッ素化されていないポリエチレン主鎖を有するコポリマーの炭酸アンモニウムでの処理によってアイオノマーを形成する方法に関する。イオン交換によってそれから誘導されたアイオノマーは、バッテリー、燃料電池、電解セル、イオン交換膜、センサー、電気化学キャパシタ、および修飾電極のような電気化学用途で有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アイオノマーを形成する方法であって、

フッ化ビニリデンと式



(式中、R および R' は独立して F、Cl または 1～10 個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、a=0、1 または 2、b=0～6 である)

の側基を有する 0.5～50 モル%のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位を含んでなるポリマーを、ポリマーのスルホン酸アンモニウム形への所望の転化の程度を得るのに十分な時間、過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触させ、それによってアンモニウムアイオノマーを形成することを含んでなる方法。 10

【請求項 2】

炭酸アンモニウムがメタノールと水との混合物に溶解している請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アンモニウムアイオノマーを鉱酸と接触させてスルホン酸アイオノマーを形成する工程をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記スルホン酸アイオノマーをアルカリ金属塩の溶液と接触させる工程をさらに含んでなる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記アンモニウムアイオノマーをアルカリ金属塩の溶液と接触させる工程をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 6】

アルカリ金属塩が LiCl である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

アルカリ金属塩が LiCl である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

炭酸アンモニウムの前記溶液と接触させるのに先立って前記ポリマーをフラットフィルムまたはシートに成形する工程をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記アンモニウムアイオノマーを造形品へ溶融成形する工程をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 10】

前記造形品がフラットフィルムまたはシートである請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

溶融成形が溶融プレスによって成し遂げられる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

溶融成形が押出によって成し遂げられる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

アイオノマーがフラットフィルムまたはシートの形態にある請求項 3 に記載の方法。 40

【請求項 14】

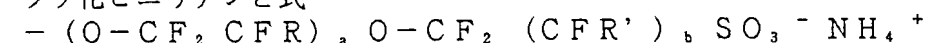
アイオノマーがフラットフィルムまたはシートの形態にある請求項 4 に記載の方法。

【請求項 15】

アイオノマーがフラットフィルムまたはシートの形態にある請求項 5 に記載の方法。

【請求項 16】

フッ化ビニリデンと式



(式中、R および R' は独立して F、Cl または 1～10 個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、a=0、1 または 2、b=0～6 である)

の側基を有する 0.5～50 モル%のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位 50

を含んでなるアイオノマー。

【請求項17】

フラットフィルムまたはシートの形態の請求項16に記載のアイオノマー。

【請求項18】

側基を有する0.5～36モル%の前記パーフルオロアルケニルモノマーを含んでなる請求項16に記載のアイオノマー。

【請求項19】

$a=1$ 、 $b=1$ 、Rがトリフルオロメチルであり、そしてR'がフッ素である請求項16に記載のアイオノマー。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニウムアイオノマー、およびフルオロアルコキシスルホニルフルオリドの側基を有し実質的にフッ素化されているがパーフッ素化されていないポリエチレン主鎖を有するポリマーを過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触させることによってそれらを調製する方法に関する。本発明はさらにアンモニウムアイオノマーを使ってイオン交換によりアイオノマーを形成する方法に関する。そのように形成されたアイオノマーは、バッテリー、燃料電池、電解セル、イオン交換膜、センサー、電気化学キャパシタ、および修飾電極のような電気化学用途で有用である。

【背景技術】

20

【0002】

フッ化ビニリデン(VDF)とビニルアルコキシスルホニルハライドとのコポリマーは当該技術では公知である。

【0003】

エッセル(Ezzell)らの特許文献1での開示は、VDFと1個のエーテル結合を含有するビニルエトキシスルホニルフルオリドとのコポリマーを包含している。テトラフルオロエチレン(TFE)とビニルエトキシモノマーとの乳化重合の方法が開示されている。

【0004】

バネルジー(Banerjee)らの特許文献2は、VDFと2個以上のエーテル結合を含有するビニルアルコキシスルホニルフルオリドとのコポリマーを開示している。

【0005】

コノリー(Connolly)らの特許文献3は、VDFとパーフルオロスルホニルフルオリドエトキシプロピルビニルエーテル(PSEPVE)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)とのターポリマーを開示している。彼らは、ビニルエーテルと任意のエチレン系不飽和モノマーとの共重合に適用できると言われる乳化重合方法であって、フッ素化モノマーに最も適用可能な方法を教示している。

【0006】

バーンズ(Barnes)らの特許文献4は、ビニルエーテル陽イオン交換基含有モノマーと「実質的にフッ素化された」アルケンとの「実質的にフッ素化された」コポリマーを開示している。コポリマーは、乳化重合でアルケンの制御された添加と、それに引き続くNaOH中での加水分解とによって生み出される。PSEPVE/TFEコポリマーが例示されている。

【0007】

ヒータラ(Hietala)らの非特許文献1は、PVDFを照射に曝すことによってその上ヘスチレンがグラフトされている多孔質ポリ(フッ化ビニリデン)を開示している。スチレン官能性は、次にポリマーをクロロスルホン酸に曝すことによってスルホン酸に機能化される。生じた酸ポリマーは、水と結合して、プロトン伝導性膜を与える。

【0008】

TFEとフルオロアルコキシスルホニルフルオリドとのコポリマー中のスルホニルフルオ 50

リド官能性の加水分解によるアイオノマーおよび酸コポリマーの形成は、当該技術では周知である。当該技術は、強塩基性条件へのコポリマーの暴露を教示している。

【0009】

例えば、80～90℃で16時間25重量%NaOH（水性）が使用されるエッゼル（Ezzell）らの特許文献1；90℃で16時間25重量%NaOH、または、代わりに、50～100℃で5分間6～20%アルカリ金属水酸化物と5～40%極性有機液体（例えばDMSO（ジメチルスルホキシド））との水溶液が使用されるバネルジー（Banerjee）らの特許文献2；50℃で30分間0.05N NaOHが使用されるエッゼル（Ezzell）らの特許文献5；30分間95%沸騰エタノールが使用され、それに等体積の30%NaOH（水性）の添加が続き、1時間加熱が継続されるエッゼル（Ezzell）らの特許文献6；70℃で16時間32重量%NaOH（水性）およびメタノール、または、代わりに、90℃で1時間11重量%KOHと30重量%DMSOとの水溶液が使用されるマーシャル（Marshall）らの特許文献7；および90℃で17時間20重量%NaOH（水性）が使用されるバーンズ（Barnes）らの特許文献4を参照されたい。

【0010】

その高い誘電率、高い電気化学的安定性、および望ましい膨潤特性のために、ポリ（フッ化ビニリデン）は、膜セパレータとしての使用にとって非常に望ましい材料としてリチウム電池の技術で公知である。例えば、ゴッツ（Gozdz）らの特許文献8は、リチウム電池でのセパレータとして有用な、非プロトン性溶剤中の炭酸リチウムの溶液を含有する多孔質のPVDFホモポリマーおよびコポリマーを開示している。

【0011】

しかしながら、ゴッツ（Gozdz）によって記載されたタイプの多孔質膜は、セパレータを横切って行ったり来たり陽イオンおよび陰イオンの両方を伝導し、こうして使用の間ずっと、それが使用されている電池の性能を劣化させる濃度分極にさらされる。イオン性炭酸塩がポリマー主鎖に結合しており、それによって陽イオンまたは陰イオンのどちらかを固定する、いわゆる単一イオン伝導性ポリマー膜は、濃度分極問題の解決を提供し、そして当該技術で公知である。特に周知のかかる単一イオン伝導性ポリマーは、デラウェア州ウィルミントンのデュポン（DuPont）から入手可能なナフィオン（Nafion）（登録商標）パーフルオロアイオノマー樹脂および膜（Perfluoroionomer Resin and Membranes）である。ナフィオンは、本明細書で上に記載されたような技術の教示に従ってアルカリ金属水酸化物での処理によって加水分解されたTFEとパーフルオロ（3，6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルホン）フルオリドとのコポリマーである。

【0012】

PVDFホモポリマーおよびコポリマーが本明細書で上に引用された技術で教示されたアルカリ金属水酸化物のような強塩基による攻撃を受けることは、当該技術ではさらに公知であり、本明細書で下に示される。VDFとパーフルオロビニルエーテルとのコポリマーへの塩基性求核試薬の攻撃がポリマーからビニルエーテル部分の除去をもたらすことが特に重要であり、非特許文献2を参照されたい。様々なポリマーにアイオノマー特性を与えるのに非常に好ましいモノマー種であって、当該技術において教示され、かつ、デュポン（DuPont）のナフィオンおよび類似の製品によって例示されるモノマー種は、スルホンハライド官能性が末端部をなすビニルエーテルであるので、それで形成されたVDFコポリマーの塩基攻撃に対する感受性は、VDFをベースとする単一イオン伝導性アイオノマーの開発を妨げてきた。当該技術において教示された、アイオノマーを製造するための方法は全くない。

【0013】

ドイル（Doyle）らの特許文献9は、スルホンフルオリド含有前駆体を、炭酸リチウムのような、アルカリおよびアルカリ土類金属炭酸塩での穏和に塩基性の条件下の加水分解にさらすことによって、フッ化ビニリデンコポリマーを使って形成されたアイオノマー

ーを開示している。しかしながら、ドイル (D o y l e) らの方法は、化学量論量を超えたいかなる過剰の加水分解剤も V D F 主鎖への攻撃をもたらし、ポリマー分解を引き起こすという点で限定される。従って、ドイル (D o y l e) らの方法は、工業的適用可能性において限定される。

【0014】

バートン (B a r t o n) らの特許文献10は、フッ化ビニリデン単位を有するアルカリ金属アイオノマーとその中に吸収された液体とを含んでなる溶融処理可能な組成物を開示している。バートン (B a r t o n) らのアイオノマーは、液体の組込みなしでは溶融処理できない。

【0015】

10

【特許文献1】

米国特許第4, 940, 525号明細書

【特許文献2】

米国特許第5, 672, 438号明細書

【特許文献3】

米国特許第3, 282, 875号明細書

【特許文献4】

米国特許第5, 595, 676号明細書

【特許文献5】

米国特許第4, 358, 545号明細書

20

【特許文献6】

米国特許第4, 330, 654号明細書

【特許文献7】

E P 0345964 A1号明細書

【特許文献8】

米国特許第5, 418, 091号明細書

【特許文献9】

米国特許第6, 025, 092号明細書

【特許文献10】

国際公開第0052085 A1号パンフレット

30

【非特許文献1】

Hietalaら、J. Mater. Chem. 7巻 (1997)、721~726ページ

【非特許文献2】

W. W. Schmiiegel in Die Angewandte Makromolekulare Chemie 76/77 (1979)、39ページ以下

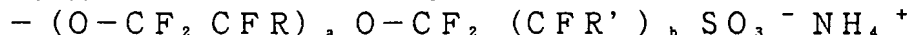
【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、フッ化ビニリデンと式

40



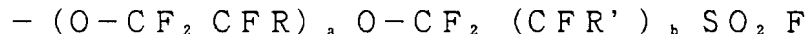
(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有するパーフル素化アルキル基から選択され、a=0、1または2、b=0~6である)

の側基を有する0.5~50モル%のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位を含んでなるアイオノマーを提供する。

【0017】

本発明はまた、アイオノマーを形成する方法であって、

フッ化ビニリデンと式



(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有するパーフル

50

素化アルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ または 2 、 $b = 0 \sim 6$ である)
の側基を有する $0.5 \sim 50$ モル% のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位
を含んでなるポリマーを、ポリマーのスルホン酸アンモニウム形への所望の転化の程度を
得るのに十分な時間、過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触させることを含んでなる方法も
も提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明での説明の目的のためには、総称用語「アイオノマー」は、本発明のポリマーのス
ルホン酸アンモニウムおよびスルホン酸形、ならびにそのアルカリおよびアルカリ土類
金属塩を包含すると理解されるであろう。本発明の目的のためには、用語「過剰の」は、
本発明の炭酸アンモニウム溶液に適用される場合、該溶液が反応化学量論に基づいてス
ルホンフルオリドのスルホネートへの完全な加水分解を達成するのに必要な量よりも多い
、好ましくは何倍も多い炭酸アンモニウムを含有することを意味する。すなわち、「過剰
の」は、化学量論量を超える、好ましくは何倍も超える、を意味する。

【0019】

用語「実質的にフッ素化された」は、相当するポリエチレン主鎖の水素の少なくとも 50
モル% がフッ素によって置換されたことを意味する。

【0020】

本発明の一態様において、スルホンフルオリド含有前駆体ポリマーは、何倍も過剰の炭
酸アンモニウム溶液と接触して、ポリマー主鎖の分解なしにスルホンフルオリドのス
ルホン酸アンモニウムへの加水分解を達成する。本発明の別の態様において、スルホン酸
アンモニウムアイオノマーは、いかなる液体もポリマーに添加することなく、本発明のス
ルホン酸アンモニウムアイオノマーのポリマーフィルムのような造形品への熱圧密によるよ
うに、溶融加工されてもよい。

【0021】

スルホン酸アンモニウムアイオノマーをフィルム、シートまたは他の造形品へ成形する手
段には、溶融プレス成形およびスクリュウ押出機を用いる押出成形が含まれる。他の手段
には、ロール練りおよび熱可塑性ポリマーの造形品を成形するためのプラスチック加工の
技術で周知のかかる他の手段が含まれる。本発明のスルホン酸アンモニウムアイオノマー
はまた、溶剤への溶解およびそれに引き続く基材上へのフィルムまたはシートの溶液流延
によるような当該技術において開示された溶液方法に従って造形品へ成形することもでき
る。しかしながら、溶融加工が好ましい。

【0022】

本発明の代替実施形態において、ポリマーのスルホンフルオリド形は、先ずシートへ溶
融成形され、次に過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触してスルホン酸アンモニウムアイオ
ノマーへの加水分解を達成する。

【0023】

さらなる実施形態において、スルホン酸アンモニウムアイオノマーは、鉍酸、好ましくは
硝酸のような水性鉍酸と接触して、燃料電池において有用であるスルホン酸アイオノマー
を形成する。本発明のその上さらなる実施形態において、スルホン酸アイオノマーは、
 $LiCl$ のようなアルカリ金属塩の溶液、好ましくは水溶液と接触して、リチウム電池のよ
うな様々な電気化学電池で有用なスルホン酸アルカリ塩アイオノマーを形成する。

【0024】

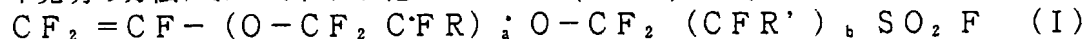
さらなる実施形態において、アンモニウムアイオノマーは、 $LiCl$ のようなアルカリ金
属塩の溶液、好ましくは水溶液と接触して、イオン交換によってアルカリ金属アイオノ
マーを形成する。しかしながら、先ずスルホン酸を形成し、それにイオン交換が続いてアル
カリ金属、好ましくはリチウムアイオノマーを形成することが好ましい。

【0025】

すべての前記先行実施形態において、イオン交換過程を受けるアイオノマーはフィルムま
たはシートの形態であることが好ましい。

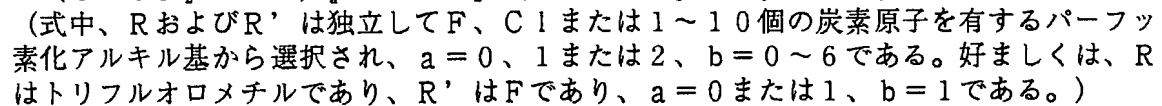
【0026】

本発明の方法において、フッ化ビニリデン (VDF) は式



(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有するフッ素化された、好ましくはパーフッ素化されたアルキル基から選択され、a=0、1または2、b=0~6である)

によって表される非イオン性モノマー (I) と共重合される。好ましくは、Rはトリフルオロメチルであり、R'はFであり、a=1、b=1である。本発明の方法において、そのように形成されたコポリマーは、過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触して、VDFと式



(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、a=0、1または2、b=0~6である。好ましくは、Rはトリフルオロメチルであり、R'はFであり、a=0または1、b=1である。)の側基を有する0.5~50モル%、好ましくは0.5~36モル%のイオン性パーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位を含んでなるアイオノマーを形成する。

【0027】

本発明での使用に好適な炭酸アンモニウム溶液は、炭酸アンモニウムを水、アルコール、有機カーボネート、またはそれらの混合物に加えることによって形成された溶液である。好適なアルコールは、メタノール、エタノールおよびブタノールを含むが、それらに限定されない。好適なカーボネートは、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートを含むが、それらに限定されない。好ましくは、炭酸アンモニウムはメタノールと水との混合物に溶解される。

【0028】

本発明の好ましい加水分解方法は、スルホンフルオリド含有ポリマーを、約0~85℃、好ましくは室温~65℃の範囲で、所望の百分率のスルホンフルオリドをスルホン酸アンモニウムに転化するのに十分な長さの時間、メタノール (任意に水のような別の溶剤を含有する) 中の過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触させることを含んでなる。

【0029】

一般に、スルホンフルオリドの適時の転化と両立する可能な限り最も穏和な加水分解条件が好ましい。VDFを含まないアイオノマーの場合にスルホンフルオリドをスルホン酸アンモニウムに加水分解するために当該技術で教示された苛酷な加水分解条件は、本発明でのVDF含有コポリマーの分解を引き起こす。転化の程度は、約1462 cm⁻¹のスルホンフルオリド基に特有な赤外吸収バンドの消失によって都合よく監視することができる。あるいはまた、実施例で記載されるように¹⁹F NMR分光分析法が用いられてもよい。

【0030】

本発明の方法によって調製されたアイオノマーは、イオン性モノマー単位が0.5~50モル%、好ましくは0.5~36モル%の範囲の濃度で本発明のアイオノマー中に存在するコポリマー組成物を含む。

【0031】

イオン交換膜の他の陽イオン形は、当該技術で一般に公知の、および本明細書で上に概説されたような (例えばエフ・ヘルフェリッチ (F. Helfferich) による Ion Exchange (イオン交換)、ニューヨーク、McGraw Hill社、1962年を参照されたい) イオン交換手順を用いて達成することができる。例えば、膜のプロトン形は、好ましくは、アンモニウムアイオノマーを水性酸中へ浸漬することによって得られる。

【0032】

スルホン酸銀および銅アイオノマーは、ポリマーのスルホン酸アンモニウム形を使ってイオン交換により製造することができる。例えば、フッ化銀または過塩素酸銀のような銀塩の水溶液でのスルホン酸アンモニウムアイオノマーの繰り返し処理は、少なくとも部分的に陽イオン交換したスルホン酸銀アイオノマーを生み出すであろう。類似の様式で、スル

ホン酸第一銅アイオノマーは、塩化第一銅のような銅塩の酸性水溶液でのスルホン酸アンモニウムアイオノマーの繰り返し処理によって生産することができる。

【0033】

多くの用途で、アイオノマーは好ましくはフィルムまたはシートへ成形される。アイオノマーのフィルムは、当該技術で公知の方法に従って成形されてもよい。一実施形態において、熱可塑性スルホンフルオリド前駆体は、それが本発明の方法に従って加水分解を受ける回転ドラムまたはロールのような冷却表面上へ押出熔融キャストされる。第2の実施形態において、スルホンフルオリド含有ポリマーは溶剤に溶解され、その溶液は、基材上にフィルムを沈着するのを支援するためのドクターナイフまたは当該技術で公知の他の装置を用いて、ガラス板のような平滑な表面上へキャストされ、生じたフィルムは本発明の方法に従って加水分解を受ける。第3の実施形態において、スルホンフルオリドコポリマー樹脂は、加水分解媒体中への溶解または懸濁によって加水分解を受け、それに、補助溶剤の任意の添加、生じた混合物の濾過または遠心分離、そして最後に基材上にフィルムを沈着するのを支援するためのドクターナイフまたは当該技術で公知の他の装置を用いるアイオノマー溶液の基材上への溶液流延が続く。

【0034】

代替実施形態において、本発明の実施でアンモニウムアイオノマーが特に熔融成形になじみやすいことが分かる。従って、アンモニウムアイオノマーは粉体の形で単離されてもよく、粉体はフィルムまたはシートへ熔融成形され、次にそれらは本明細書で教示される方法に従ってイオン交換を受けてもよい。

【0035】

本発明の実施によって調製されるアイオノマーは、ターポリマーであってもよい。好適な第3モノマーには、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_i$ （式中、 $\text{R}_i=\text{CF}_3$ 、 C_2F_5 または C_3F_7 である）のパーフルオロアルキルビニルエーテルが含まれる。好ましいターモノマーには、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、エチレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルが含まれる。ターモノマーは好ましくはポリマー中に30モル%までの濃度で存在する。

【実施例】

【0036】

すべての化学薬品は、特に明記しない限り、受け取ったものをそのまま使用した。

【0037】

次の用語および省略形を実施例で使用する。省略形「VF2」は、モノマー1，1-ジフルオロエテンを意味する。省略形「PSEPVE」は、2-[1-[ジフルオロ[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホンフルオリドを意味する。用語「MeOH」は、メチルアルコールを意味する。

【0038】

示差走査熱量測定法(DSC)は、TAインスツルメンツ(Instruments)モデル2910を用いて、窒素雰囲気中20℃/分の加熱速度で、ASTM(米国材料試験協会)D4591に従って実施した。

【0039】

¹⁹F NMRスペクトルは、ブルッカー(Bruker)アバンス(AVANCE)DRX400スペクトロメーターを用いて記録した。

【0040】

下の実施例は、良好なフィルムへプレス成形することができるポリマー粉体で実施した。フィルムはまた、本方法を用いてそれらを炭酸アンモニウム浴(MeOH/H₂O)中に浸漬することによって直接加水分解することができる。

【0041】

実施例 1

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸アンモニウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

4枚羽根攪拌機を備えつけた4リットルの水平ステンレススチール攪拌付き重合反応器を窒素でフラッシュし、1.65リットルの脱塩水と6gのパーフルオロオクタン酸アンモニウムとを装入した。反応器を密封し、窒素で100psigに加圧し、次に0psigにガス抜きをした。この加圧/ガス抜きサイクルを2回繰り返した。次に反応器を-14psigに排気し、次にニフッ化ビニリデン(VF2)で0psigにバージした。この排気/バージサイクルを2回繰り返した。反応器中VF2の0psigで、20mlの水溶性PSEPVEエマルジョン(10gPSEPVEを含有する)を反応器中へ注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌して、60℃に加熱した。反応器をVF2で300psigに加圧し、その時20ml脱塩水に溶解した0.9g過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。重合は0.07時間経って開始した。 10

【0042】

1:1モル比のVF2とPSEPVE(0.5gPSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョンとして)との混合物を、反応器中約300psig圧力を維持しながらそれが消費されるほぼその速度で反応器にフィードした。約215gのPSEPVEが反応器にフィードされるまで、反応をこのように継続した。次にPSEPVEのフィードを停止し、全体で合計334gのVF2が反応器にフィードされてしまうまで、反応器中約300psig圧力を維持しながらそれが消費されるほぼその速度でVF2を反応器にフィードした。 20

【0043】

反応器内容物を周囲温度に冷却し、0psigにガス抜きをし、22重量%ポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして排出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子の凝集および水相からのそれらの分離を引き起こした。ポリマー凝集塊を濾過し、濾過した水道水で約50℃で4回、次に脱塩水で周囲温度で強力に洗浄した。洗浄したポリマーを、窒素を流しながら部分真空下に100℃で乾燥し、520gの白色粒状ポリマーを与えた。DSC分析は、第2加熱で-24℃に(変曲点で)ガラス転移温度および166℃($\Delta H_f = 22.2 \text{ J/g}$)に明確な結晶融点を示した。元素分析は、それから8.1モル%PSEPVEおよび91.9モル%VF2の平均組成を計算することができるC, 30.41重量%を実測した。ポリマーは、きれいで密でありボイドまたは目に見える色のない半透明の白色スラブおよびフィルムへ200℃でプレス成形することができた。 30

【0044】

3首の300ml外套付きフラスコに、電磁攪拌棒、冷却器および窒素注入口を備えつけた。フラスコに、上で調製した10g(約10ミリモル-SO₂F)のPSEPVE/VF2コポリマー、3.85g(40ミリモル)炭酸アンモニウムおよび100mlのMeOH/H₂O(50体積%)を装入した。穏やかに攪拌しながら、反応混合物を50℃に24時間加熱し、それから室温に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、次に25℃の蒸留水に懸濁させて濾過することによって4回洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で白色粉体へ乾燥した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d₇)により、-SO₂Fの100%が転化され、ポリマーは8.2モル%PSEPVEを含有した。ポリマーは、無色で、透明で、強靱である薄いフィルム(5~10ミル)へ200℃でプレス成形することができた。 40

【0045】

実施例 2

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸アンモニウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解およびスルホン酸形への転化

200℃で溶融プレス成形することによって、実施例1で調製したPSEPVE/VF2コポリマー粉体からフィルム(0.005インチ~0.007インチ厚さ)を調製した。 50

フィルムがそれ自体上に折り重なるのを防ぐために、それをテフロン (Teflon)TM メッシュの間に支持し、1:1メタノール/水中の0.4モル濃度の炭酸アンモニウム溶液を含有する50℃の1リットル攪拌浴中に24時間浸漬した。この期間の終わりに、支持フィルムアセンブリを炭酸アンモニウム溶液から取り出し、数部分の脱塩水でリンスし、次に3モル濃度の硝酸を含有する70℃の第2の1リットル攪拌浴中に18時間浸漬した。この期間の終わりに、支持フィルムアセンブリを硝酸溶液から取り出し、数部分の脱塩水でリンスし、次に沸騰脱塩水中に2時間浸漬した。沸騰中に数回水を取り替えて、残存硝酸を除去した。この期間の終わりに、支持フィルムアセンブリを沸騰脱塩水から取り出し、直ちに周囲温度の新脱塩水中に浸漬した。フィルムの1.0×1.5cm²部分を吸い取って乾かして伝導度セルへ組み立てた。プロトンイオン伝導率を、ソン (Sone)¹⁰ら、J. Electrochem. Soc. 143、1254ページ (1996)の方法に従って周囲条件で測定し、 $81 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に等しいことを確認した。

【0046】

実施例3

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸アンモニウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

実施例1を繰り返したが、本実施例については60℃で24時間加熱した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d₇)により、-SO₂Fの100%が転化され、ポリマーは7.6モル%PSEPVEを含有した。

【0047】

実施例4

MeOH中の化学量論量の炭酸アンモニウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

4枚羽根攪拌機を備えつけた4リットルの水平ステンレススチール攪拌付き重合反応器を窒素でフラッシュし、1.65リットルの脱塩水と6gのパーフルオロオクタン酸アンモニウムとを装入した。反応器を密封し、窒素で100psigに加圧し、次に0psigにガス抜きをした。この加圧/ガス抜きサイクルを2回繰り返した。反応器を-14psigに排気し、次にニフツ化ビニリデン(VF2)で0psigにバージした。この排気/バージサイクルを2回繰り返した。反応器中VF2の0psigで、20mlの水性PSEPVEエマルジョン(10gPSEPVEを含有する)を反応器中へ注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌して、60℃に加熱した。反応器をVF2で300psigに加圧し、その時20ml脱塩水に溶解した0.9g過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。重合は0.05時間経って開始した。4:1モル比のVF2とPSEPVE(0.5gPSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョンとして)との混合物を、反応器中約300psig圧力を維持しながらそれが消費されるほぼその速度で反応器にフィードした。約215gのPSEPVEが反応器にフィードされるまで、反応をこのように継続した。次にPSEPVEのフィードを停止し、全体で合計334gのVF2が反応器にフィードされてしまうまで、反応器中約300psig圧力を維持しながらそれが消費されるほぼその速度でVF2を反応器にフィードした。反応器内容物を周囲温度に冷却し、0psigにガス抜きをし、22重量%ポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして排出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子の凝集および水相からのそれらの分離を引き起こした。ポリマー凝集塊を濾過し、濾過した水道水で約50℃で4回、次に脱塩水で周囲温度で強力に洗浄した。洗浄したポリマー凝集塊を、窒素を流しながら部分真空下に100℃で乾燥し、551gの白色粒状ポリマーを与えた。DSC分析は、第2加熱で-26℃にガラス転移温度および160℃($\Delta H_f = 15.9 \text{ J/g}$)に明確な結晶融点を示した。元素分析は、それから8.3モル%PSEPVEおよび91.7モル%VF2の平均組成を計算することができるC, 30.28重量%を実測した。ポリマーは、きれいで密でありボイドまたは目に見える色のない半透明の白色スラブおよびフィルムへ200℃でプレス成形することができた。

【0048】

3首の3000mlフラスコに、オーバーヘッド攪拌器、加熱マントル、滴下漏斗、蒸留ヘッドおよび窒素注入口を備えつけた。フラスコに、上で調製した50g(44ミリモル-SO₂F)のPSEPVE/VF2コポリマー、4.2g(44ミリモル)の炭酸アンモニウムおよび750mlのMeOHを装入した。反応混合物を25℃で24時間攪拌した。反応混合物を加熱還流させてMeOHを留去した。滴下漏斗によってトルエンを添加して、フラスコ中の流体レベルを維持した。留出物がGLC(気-液クロマトグラフィー)分析によって1%未満MeOHを含有するまで蒸留を継続し、その時点で加熱を停止し、攪拌しながら反応混合物を25℃に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、濾紙上500mlトルエンで洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で白色粉体へ乾燥した。¹
⁹Fnmr分析(DMF-d7)により、-SO₂Fの100%が転化され、ポリマーは 10
9.5モル%PSEPVEを含有した。

【0049】

比較例

比較例は、他のアルカリ金属炭酸塩または炭酸テトラアルキルアンモニウムが-SO₂F加水分解に効果がないかまたは着色およびPSEPVEの損失によってポリマーを分解するかのどちらかであることを示す。

【0050】

比較例A

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸リチウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解 20

この例は、炭酸リチウムが実施例1の条件下でのスルホニルフルオリド部分の完全な加水分解に効果がないことを例証する。

【0051】

3首の300ml外套付きフラスコに、電磁攪拌棒、冷却器および窒素注入口を備えつけた。フラスコに、実施例1で調製した5g(約5ミリモル-SO₂F)のPSEPVE/VF2コポリマー粉体、1.5g(20ミリモル)炭酸リチウムおよび50mlのMeOH/H₂O(50体積%)を装入した。穏やかに攪拌しながら、反応混合物を50℃に24時間加熱し、それから室温に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、次に25℃の蒸留水に懸濁させて濾過することによって4回洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で白色粉体へ乾燥した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d7)により、-SO₂Fのたったの 30
17%が転化され、ポリマーは8.2モル%PSEPVEを含有した。

【0052】

比較例B

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸リチウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

この例は、炭酸リチウムが実施例3の条件下でのスルホニルフルオリド部分の完全な加水分解に効果がないことを例証する。

【0053】

比較例Aを繰り返したが、この例については60℃/24時間加熱した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d7)により、-SO₂Fの28%が転化され、ポリマーは7.9モル%P 40
SEPVEを含有した。

【0054】

比較例C

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸ナトリウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

この例は、実施例1の条件下でのスルホニルフルオリド部分の炭酸ナトリウム加水分解が、機能性モノマーの実質的な損失によって立証されるように、出発ポリマーの分解をもたらしことを例証する。

【0055】

3首の300ml外套付きフラスコに、電磁攪拌棒、冷却器および窒素注入口を備えつけ 50

た。フラスコに、実施例1で調製した10g(約10ミリモル-SO₂F)のPSEPVE/VF2コポリマー粉体、4.25g(40ミリモル)炭酸ナトリウムおよび100mlのMeOH/H₂O(50体積%)を装入した。穏やかに攪拌しながら、反応混合物を50℃に24時間加熱し、それから室温に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、次に25℃の蒸留水に懸濁させて濾過することによって4回洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で黄色粉体へ乾燥した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d7)により、-SO₂Fの100%が転化され、ポリマーはたったの5.9モル%PSEPVEを含有した。ポリマーは、着色した薄いフィルム(5~10ミル)へ200℃でプレス成形することができた。

【0056】

比較例D

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸ナトリウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

この例は、実施例3の条件下でのスルホニルフルオリド部分の炭酸ナトリウム加水分解が、機能性モノマーの実質的な損失によって立証されるように、出発ポリマーの分解をもたらすことを例証する。

【0057】

比較例Cを繰り返したが、この例については60℃/24時間加熱した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d7)により、-SO₂Fの100%が転化され、ポリマーはたったの5.1モル%PSEPVEを含有した。

【0058】

比較例E

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸カリウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

この例は、炭酸カリウムが実施例1の条件下でのスルホニルフルオリド部分の完全な加水分解に効果がないことを例証する。そしてさらに、この例は、実施例1の条件下でのスルホニルフルオリド部分の炭酸カリウム加水分解が、機能性モノマーの実質的な損失によって立証されるように、出発ポリマーの分解をもたらすことを例証する。

【0059】

3首の300ml外套付きフラスコに、電磁攪拌棒、冷却器および窒素注入口を備えつけた。フラスコに、実施例1で調製した25g(約25ミリモル-SO₂F)のPSEPVE/VF2コポリマー粉体、13.8g(100ミリモル)炭酸カリウムおよび250mlのMeOH/H₂O(50体積%)を装入した。穏やかに攪拌しながら、反応混合物を50℃に22時間加熱し、それから室温に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、次に25℃の蒸留水に懸濁させて濾過することによって4回洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で黄色粉体へ乾燥した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d7)により、-SO₂Fの87%が転化され、ポリマーはたったの6.1モル%PSEPVEを含有した。ポリマーは、着色した薄いフィルム(5~10ミル)へ200℃でプレス成形することができた。

【0060】

比較例F

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸カリウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

この例は、実施例3の条件下でのスルホニルフルオリド部分の炭酸カリウム加水分解が、機能性モノマーの実質的な損失によって立証されるように、出発ポリマーの分解をもたらすことを例証する。

【0061】

比較例Eを繰り返したが、この例については60℃/18時間加熱した。¹⁹Fnmr分析(DMF-d7)により、-SO₂Fの100%が転化され、ポリマーはたったの5.6モル%PSEPVEを含有した。

【0062】

比較例G

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸テトラメチルアンモニウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

この例は、炭酸テトラメチルアンモニウムが実施例1の条件下でのスルホニルフルオリド部分の完全な加水分解に効果がないことを例証する。そしてさらに、この例は、実施例1の条件下でのスルホニルフルオリド部分の炭酸テトラメチルアンモニウム加水分解が、機能性モノマーの実質的な損失によって立証されるように、出発ポリマーの分解をもたらすことを例証する。

【0063】

4枚羽根攪拌機を備えつけた4リットルの水平ステンレススチール攪拌付き重合反応器を窒素でフラッシュし、1.65リットルの脱塩水と6gのパーフルオロオクタン酸アンモニウムとを装入した。反応器を密封し、窒素で100psigに加圧し、次に0psigにガス抜きをした。この加圧/ガス抜きサイクルを2回繰り返した。反応器を-14psigに排気し、次に二フッ化ビニリデン(VF2)で0psigにパージした。この排気/パージサイクルを2回繰り返した。反応器中VF2の0psigで、20mlの水性PSEPVEエマルジョン(10gPSEPVEを含有する)を反応器中へ注入した。反応器内容物を200rpmで攪拌して、60℃に加熱した。反応器をVF2で300psigに加圧し、その時20ml脱塩水に溶解した0.9g過硫酸カリウムを10ml/分で注入した。重合は0.06時間経って開始した。2:1モル比のVF2とPSEPVE(0.5gPSEPVE/mlを含有するPSEPVEエマルジョンとして)との混合物を、反応器中約300psig圧力を維持しながらそれが消費されるほぼその速度で反応器にフィードした。約215gのPSEPVEが反応器にフィードされるまで、反応をこのように継続した。次にPSEPVEのフィードを停止し、全体で合計332gのVF2が反応器にフィードされてしまうまで、反応器中約300psig圧力を維持しながらそれが消費されるほぼその速度でVF2を反応器にフィードした。反応器内容物を周囲温度に冷却し、0psigにガス抜きをし、22重量%ポリマーを含有する乳白色ポリマーエマルジョンとして排出した。ポリマーエマルジョンを凍結させて、ポリマー粒子の凝集および水相からのそれらの分離を引き起こした。ポリマー凝集塊を濾過し、濾過した水道水で約50℃で4回、次に脱塩水で周囲温度で強力に洗浄した。洗浄したポリマー凝集塊を、窒素を流しながら部分真空下に100℃で乾燥し、524gの白色粒状ポリマーを与えた。DSC分析は、第2加熱で-23℃に変曲点でガラス転移温度および165℃($\Delta H_f = 20.0 \text{ J/g}$)に明確な結晶融点を示した。元素分析は、それから8.2モル%PSEPVEおよび91.8モル%VF2の平均組成を計算することができるC, 30.33重量%を実測した。ポリマーは、きれいで密でありボイドまたは目に見える色のない半透明の白色スラブおよびフィルムへ200℃でプレス成形することができた。

【0064】

100mlフラスコに還流冷却器、電磁攪拌棒および窒素注入口を備えつけた。フラスコに、¹⁹Fnmrにより8.4モル%PSEPVEを含有する5.0g(約5ミリモル-SO₂F)PSEPVE/VF2、4.25g(20ミリモル)炭酸テトラメチルアンモニウムおよび50mlMeOH/H₂O(50体積%)を装入した。穏やかに攪拌しながら、反応混合物を50℃に24時間加熱し、それから室温に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、次に25℃の蒸留水に懸濁させて濾過することによって4回洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で乾燥して4.12g(17.6%減量)の着色した暗コハク色粉体を与えた。¹⁹Fnmr分析(DMF-d₇)により、-SO₂Fの73%が転化され、ポリマーはたったの5.0モル%PSEPVEを含有した。

【0065】

比較例H

MeOH/H₂O中の過剰の炭酸テトラエチルアンモニウムを用いるPSEPVE/VF2コポリマーの加水分解

この例は、炭酸テトラエチルアンモニウムが実施例1の条件下でのスルホニルフルオリド部分の完全な加水分解に効果がないことを例証する。

【0066】

100ml フラスコに還流冷却器、電磁攪拌棒および窒素注入口を備えつけた。フラスコに、比較例Gで調製した5.0g (約5ミリモル-SO₂F)のPSEPVE/VF2コポリマー粉体、6.4g (20ミリモル)炭酸テトラエチルアンモニウムおよび50mlのMeOH/H₂O (50体積%)を装入した。穏やかに攪拌しながら、反応混合物を50℃に24時間加熱し、それから室温に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、次に25℃の蒸留水に懸濁させて濾過することによって4回洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で乾燥して4.78g (4.8%減量)の白色粉体を与えた。¹⁹Fnmr分析 (10 DMF-d₇)により、-SO₂Fのたったの28%が転化され、ポリマーは8.6モル%PSEPVEを含有した。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/007453 A2

- (51) International Patent Classification: H02J
- (21) International Application Number: PCT/US02/1527
- (22) International Filing Date: 9 July 2002 (09.07.2002)
- (23) Filing Language: English
- (24) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 13 July 2001 (13.07.2001) US 60/505,128
- (71) Applicant (for all designated States except US): PONT DENEZMOURS AND COMPANY (US/US): 1007 Market Street, Wilmington, DE 19808 (US).
- (72) Inventor(s) and
(73) Inventor(s)/Applicant (for US only): BEKIANIAN, Paul Gregory (US/US); 2021 Kimborough Drive, Wilmington, DE 19810 (US); FARNHAM, William Brown (US/US); 123 Dewberry Drive, Rockcastle, DE 19007 (US).
- (74) Agent: SEGELL, Barbara, C.; U. I. DU PONT DU NOMMERS AND COMPANY, Legal Patent Research Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AH, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, HK, HR, HU, IL, IN, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO system (BM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, JI, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/007453 A2

(54) Title: METHOD FOR FORMING FLUORINATED IONOMERS

(57) Abstract: This invention concerns a method for forming ionomers by treatment with ammonium carbonate of copolymers having a substantially fluorinated, but not perfluorinated, polystyrene backbone having pendant groups of fluoroalkyl sulfonyl fluoride. Ionomers derived therefrom by ion exchange are useful in electrochemical applications such as batteries, fuel cells, electrolytic cells, ion exchange membranes, sensors, electrochemical capacitors, and modified electrodes.

WO 03/007453

PCT/US02/11517

METHOD FOR FORMING FLUORINATED IONOMERS

FIELD OF THE INVENTION

This invention concerns ammonium ionomers, and a method for preparing them by contacting a polymer having a substantially fluorinated, but not
5 perfluorinated, polyethylene backbone having pendant groups of fluoroalkoxy sulfonyl fluoride, with an excess of ammonium carbonate solution. This invention further concerns a method for forming ionomers by ion exchange with ammonium ionomers. The ionomers so formed are useful in electrochemical applications such as batteries, fuel cells, electrolysis cells, ion exchange membranes, sensors,
10 electrochemical capacitors, and modified electrodes.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Copolymers of vinylidene fluoride (VDF) with vinyl alkoxy sulfonyl halides are known in the art.

The disclosures in Ezzeil et al. (U.S. 4,940,525) encompass copolymers of
15 VDF with vinyl ethoxy sulfonyl fluorides containing one ether linkage. Disclosed is a process for emulsion polymerization of tetrafluoroethylene (TFE) with the vinyl ethoxy comonomer.

Banarjee et al. (U.S. 5,672,438) disclose copolymers of VDF with vinyl alkoxy sulfonyl fluorides containing more than one ether linkage.

20 Connolly et al. (U.S. 3,282,875) disclose the terpolymer of VDF with perfluorosulfonyl fluoride ethoxy propyl vinyl ether (PSEPVE) and hexafluoropropylene (HFP). They broadly teach an emulsion polymerization process said to be applicable to copolymerization of vinyl ethers with any ethylenically unsaturated comonomer, with greatest applicability to fluorinated
25 monomers.

Barnes et al. (U.S. 5,595,676) disclose "substantially fluorinated" copolymers of a vinyl ether cation exchange group-containing monomer with a "substantially fluorinated" alkene. The copolymer is produced by controlled
30 addition of the alkene in emulsion polymerization, followed by hydrolysis in NaOH. PSEPVE/TFE copolymers are exemplified.

Hietala et al., J. Mater. Chem. Volume 7 pages 721-726, 1997, disclose a porous poly(vinylidene fluoride) on to which styrene is grafted by exposing the
35 PVDF to irradiation. The styrene functionality is subsequently functionalized to sulfonic acid by exposure of the polymer to chlorosulfonic acid. The resultant acid polymer, in combination with water, provides a proton-conducting membrane.

Formation of ionomers and acid copolymers by hydrolysis of the sulfonyl fluoride functionality in copolymers of TFE and fluoro alkoxy sulfonyl fluorides is

WO 03/007453

PCT/US02/21527

well known in the art. The art teaches exposure of the copolymer to strongly basic conditions.

See for example, Ezzell et al. U.S. 4,940,525, wherein is used 25 wt % NaOH(aq) for 16 hours at 80-90°C; Banerjee et al. U.S. 5,672,438, wherein is used 25 wt % NaOH for 16 hours at 90°C, or, in the alternative, an aqueous solution of 6-20% alkali metal hydroxide and 5-40% polar organic liquid (e.g., DMSO) for 5 minutes at 50-100°C; Ezzell et al. U.S. 4,358,545 wherein is used .05N NaOH for 30 minutes for 50°C; Ezzell et al. U.S. 4,330,654, wherein is used 95% boiling ethanol for 30 minutes followed by addition of equal volume of 30% NaOH (aq) with heating continued for 1 hour; Marshall et al. EP 0345964 A1, wherein is used 32 wt % NaOH (aq) and methanol for 16 hours at 70°C, or, in the alternative, an aqueous solution of 11 wt % KOH and 30 wt % DMSO for 1 hour at 90°C; and, Barnes et al. U.S. 5,595,676, wherein is used 20 wt % NaOH (aq) for 17 hours at 90°C.

Because of its high dielectric constant, high electrochemical stability, and desirable swelling properties, poly(vinylidene fluoride) is known in the art of lithium batteries as a highly desirable material for use as a membrane separator. For example Gozdz et al. (U.S. 5,418,091) disclose porous PVDF homopolymer and copolymer containing solutions of lithium carbonates in aprotic solvents useful as separators in lithium batteries.

Porous membranes of the type described by Gozdz, however, conduct both the cation and the anion back and forth across the separator, and are thus subject to concentration polarization during use, which degrades the performance of the battery in which it is used. So-called single ion conducting polymeric membranes, wherein the ionic carbonate is attached to the polymer backbone, thereby immobilizing either the cation or the anion, offer a solution to the concentration polarization problem, and are known in the art. One particularly well-known such single ion conducting polymer is Nafion® Perfluorionomer Resin and Membranes available from DuPont, Wilmington, Delaware. Nafion is a copolymer of TFE and perfluoro(3,6-dioxo-4-methyl-7-octenesulfonyl fluoride) which has been hydrolyzed by treatment with an alkali metal hydroxide according to the teachings of the art as hereinabove described.

It is further known in the art, and hereinbelow shown, that PVDF homopolymers and copolymers are subject to attack by strong bases such as the alkali metal hydroxides taught in the art hereinabove cited. Of particular importance is that the attack of basic nucleophiles on a copolymer of VDF and perfluorovinyl ethers results in the removal of the vinyl ether moiety from the polymer, see W.W. Schmieg in Die Angewandte Makromolekulare Chemie,

WO 03/007453

PCT/US02/1517

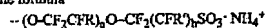
1677 pp 39ff, 1979. Since the highly preferred monomer species taught in the art, and exemplified by DuPont's Nafion and similar products, for imparting ionomeric character to various polymers is a vinyl ether terminated by a sulfonyl halide functionality, the sensitivity to base attack of the VDF copolymer formed therewith has prevented the development of a single-ion conducting ionomer based upon VDF. There simply is no means taught in the art for making the ionomer.

Doyle et al, U.S. Patent 6,023,092, discloses ionomers formed with vinylidene fluoride copolymers by subjecting sulfonyl fluoride containing precursors to hydrolysis with alkali and alkaline earth metal carbonates, such as lithium carbonate, under mildly basic conditions. The method of Doyle et al, however is limited in that any excess over stoichiometric amounts of the hydrolyzing agent results in attack on the VDF backbone, causing polymer degradation. Thus the method of Doyle et al is limited in industrial applicability.

Barton et al, WO 0052085A1, discloses melt processable compositions comprising alkali metal ionomers having vinylidene fluoride monomer units, and liquids imbibed therewithin. The ionomers of Barton et al are not melt processable without incorporation of the liquids.

SUMMARY OF THE INVENTION

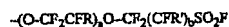
The present invention provides for an ionomer comprising monomer units of vinylidene fluoride and 0.5-50 mole% of a perfluoroalkenyl monomer having a pendant group of the formula



wherein R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluorinated alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a = 0, 1 or 2, b = 0 to 6.

The present invention also provides for a process for forming an ionomer comprising

contacting a polymer comprising monomer units of vinylidene fluoride and 0.5-50 mole% of a perfluoroalkenyl monomer having a pendant group of the formula



wherein R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluorinated alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a = 0, 1 or 2, b = 0 to 6,

with an excess of a solution of ammonium carbonate for a period of time sufficient to obtain the degree of conversion desired to the ammonium sulfonate form of the polymer.

WO 03/007453

PCT/US02/21527

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

For the purposes of description in the present invention, the generic term "ionomer" will be taken to encompass the ammonium sulfonate and the sulfonic acid forms of the polymer of the invention, as well as the alkali and alkaline earth salts thereof. For the purpose of the present invention, the term "excess" when applied to the ammonium carbonate solution of the present invention means that the solution contains more, preferably many fold, more than the amount of ammonium carbonate necessary to achieve complete hydrolysis of the sulfonyl fluoride to the sulfonate based upon reaction stoichiometry. That is, "excess" means beyond, preferably many fold beyond, the stoichiometric amount.

The term "substantially fluorinated" means that at least 50 mole% of the hydrogens of the corresponding polyethylene backbone have been replaced by fluorines.

In one aspect of the present invention the sulfonyl fluoride-containing precursor polymer is contacted with a many fold excess of ammonium carbonate solution, effecting the hydrolysis of the sulfonyl fluoride to the ammonium sulfonate without degradation of the polymer backbone. In another aspect of the present invention, the ammonium sulfonate ionomer may be melt processed, such as by thermal consolidation of ammonium sulfonate ionomer of the invention into a shaped article such as a polymer film, without the addition of any liquid to the polymer.

Means for forming the ammonium sulfonate ionomer into a film, sheet or other shaped article include melt pressing and extrusion using a screw extruder. Other means include roll milling and such other means well-known in the art of plastics processing for forming shaped articles of thermoplastic polymers. The ammonium sulfonate ionomer of the invention can also be formed into shaped articles according to solution methods disclosed in the art such as by dissolution in a solvent followed by solution casting of a film or sheet upon a substrate. However melt processing is preferred.

In an alternative embodiment of the present invention, the sulfonyl fluoride form of the polymer is first melt-formed into a sheet and then contacted with an excess of ammonium carbonate solution to effect hydrolysis to the ammonium sulfonate ionomer.

In a further embodiment, the ammonium sulfonate ionomer is contacted with a mineral acid, preferably an aqueous mineral acid, such as nitric acid, to form the sulfonic acid ionomer which is useful in fuel cells. In yet a further embodiment of the invention, the sulfonic acid ionomer is contacted with a solution, preferably an aqueous solution, of an alkali metal salt, such as LiCl, to

WO 03/007453

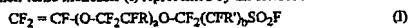
PCT/US02/21527

form the alkali sulfonate ionomer useful in various electrochemical cells such as lithium batteries.

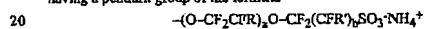
In a further embodiment, the ammonium ionomer may be contacted with a solution, preferably an aqueous solution, of an alkali metal salt such as LiCl to form the alkali metal ionomer by ion exchange. It is preferred, however, to first form the sulfonic acid followed by ion exchange to form the alkali metal, preferably the lithium, ionomer.

In all said foregoing embodiments, it is preferred that the ionomer undergoing the ion exchange processes be in the form of a film or sheet.

In the process of the invention vinylidene fluoride (VDF) is copolymerized with a non-ionic monomer (I) represented by the formula



where R and R' are independently selected from F, Cl or a fluorinated, preferably perfluorinated, alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a = 0, 1 or 2, b = 0 to 6. Preferably R is trifluoromethyl, R' is F, a = 1 and b = 1. In the process of the invention, the copolymer so formed is contacted with an excess of a solution of ammonium carbonate to form an ionomer comprising monomer units of VDF and 0.5-50 mole%, preferably 0.5-36 mole%, of an ionic perfluoroalkenyl monomer having a pendant group of the formula



where R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluorinated alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a = 0, 1 or 2, b = 0 to 6. Preferably, R is trifluoromethyl, R' is F, a = 0 or 1, b = 1.

The ammonium carbonate solution suitable for use in the present invention is a solution formed by adding ammonium carbonate to water, alcohol, organic carbonate, or mixtures thereof. Suitable alcohols include but are not limited to methanol, ethanol and butanol. Suitable carbonates include but are not limited to ethylene carbonate and propylene carbonate. Preferably the ammonium carbonate is dissolved in a mixture of methanol and water.

A preferred hydrolysis process of the invention comprises contacting the sulfonyl fluoride-containing polymer with an excess of a solution of ammonium carbonate in methanol (optionally containing another solvent such as water), in the range of ca. 0-85°C, preferably room temperature to 65°C for a sufficient length of time to convert the desired percentage of sulfonyl fluoride to ammonium sulfonate.

Generally preferred are the mildest hydrolysis conditions possible consistent with timely conversion of the sulfonyl fluoride. The severe hydrolysis conditions taught in the art for hydrolyzing sulfonyl fluoride to sulfonate in the

WO 03/007453

PCT/US02/21527

case of ionomers which do not include VDF, cause degradation of the VDF-containing copolymer in the present invention. The degree of conversion can be conveniently monitored by the disappearance of the characteristic infrared absorption band for the sulfonyl fluoride group at about 1462cm^{-1} . Alternatively, ^{19}F NMR spectroscopy may be used as described in the examples.

The ionomers prepared by the process of the invention include copolymer compositions in which the ionic monomer unit is present in the ionomer of the invention at concentrations ranging from 0.5 to 50 mole%, preferably 0.5-36 mole%.

Other cationic forms of the ion-exchange membrane can be achieved using ion-exchange procedures commonly known in the art and as outlined herein above (see for example Ion Exchange by F. Helfferich, McGraw Hill, New York 1962). For example, the protonic form of the membrane is preferably obtained by immersing the ammonium-ionomer into an aqueous acid.

Silver and copper sulfonate ionomers can be made by ion exchange with the ammonium sulfonate form of the polymer. For example, repeated treatment of the ammonium sulfonate ionomer with an aqueous solution of a silver salt such as silver fluoride or silver perchlorate would produce at least a partially cation exchanged silver sulfonate ionomer. In a similar fashion, the cuprous sulfonate ionomer can be produced by repeated treatment of the ammonium sulfonate ionomer with an aqueous acidic solution of a copper salt such as cuprous chloride.

In many applications, the ionomer is preferably formed into a film or sheet. Films of the ionomer may be formed according to processes known in the art. In one embodiment, the thermoplastic sulfonyl fluoride precursor is extrusion melt cast onto a cooled surface such as a rotating drum or roll, whence it is subject to hydrolysis according to the process of the invention. In a second embodiment, a sulfonyl fluoride-containing polymer is dissolved in a solvent, the solution cast onto a smooth surface such as a glass plate using a doctor knife or other device known in the art to assist in depositing films on a substrate, and the resultant film subject to hydrolysis according to the process of the invention. In a third embodiment, the sulfonyl fluoride copolymer resin is subject to hydrolysis by dissolution or suspension in a hydrolyzing medium, followed by optional addition of cosolvent, and filtration or centrifugation of the resulting mixture, and finally solvent casting of the ionomer solution onto a substrate using a doctor knife or other device known in the art to assist in depositing films on a substrate.

WD 03/007453

PCT/US02/21527

In an alternative embodiment, it is found in the practice of the present invention that the ammonium ionomer is particularly amenable to melt forming. Thus, the ammonium ionomer may be isolated in the form of a powder, and the powder melt formed into a film or sheet which may then be subject to ion exchange according to the methods taught herein.

- 5 The ionomers prepared according to the practice of the invention may be terpolymers. Suitable third monomers include tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, ethylene, hexafluoropropylene, trifluoroethylene, vinyl fluoride, vinyl chloride, vinylidene chloride, perfluoroalkylvinyl ethers of the formula $CF_2=CFOR_f$ where $R_f = CF_3$, C_2F_5 or C_3F_7 . Preferred termonomers include tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, ethylene and the perfluoroalkylvinyl ethers. Termonomers are preferably present in the polymer at a concentration of up to 30 mole%.

EXAMPLES

- 15 All chemicals were used as received unless stated otherwise. The following terms and abbreviations are used in the examples. The abbreviation "VF2" refers to the monomer 1,1-difluoroethane. The abbreviation "PSEPVE" refers to 2-[1-(difluoro(trifluoroethoxy)methyl)-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy]-1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonyl fluoride. The term "MeOH" refers to methyl alcohol.

- 20 Differential scanning calorimetry (DSC) was performed according to ASTM D4591, in a nitrogen atmosphere and at a heating rate of 20°C/minute, using a TA Instruments Model 2910.

- ¹⁹F NMR spectra were recorded using a Bruker AVANCE DRX 400 spectrometer.

The below examples were performed on polymer powder which can be pressed into good films. Films can also be hydrolyzed directly by immersing them in an ammonium carbonate bath (MeOH/H₂O) using this method.

EXAMPLE 1

- 30 Hydrolysis of PSEPVE/VF2 copolymer using excess ammonium carbonate in MeOH/H₂O

- A 4 liter horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with a 4-bladed agitator was flushed with nitrogen and charged with 1.65 liter of demineralized water and 6 g of ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressurized with nitrogen to 100 psig and then vented to 0 psig. This pressure/venting cycle was repeated twice. The reactor was then evacuated to -14 psig then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 psig. This evacuation/purge cycle was repeated two times. At 0 psig of VF2 in the reactor,

WO 03/007453

PCT/US02/1527

20 ml of an aqueous PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 300 psig at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The polymerization initiated in 0.07 hr.

A mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml) in a 1:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 300 psig pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 215 g of PSEPVE were fed to the reactor. The feeding of PSEPVE was then discontinued and VF2 was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 300 psig pressure in the reactor, until an overall total of 334 g VF2 had been fed to the reactor.

The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 psig and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 22 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer was dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 520 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at -24°C (at the inflection point) and a well defined crystalline melting point at 166°C ($\Delta H_f = 22.2$ J/g) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.41 wt% from which an average composition of 8.1 mole% PSEPVE and 91.9 mole% VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color.

A 3-necked 300 ml jacketed flask was equipped with a magnetic stir bar, condenser and nitrogen inlet. The flask was charged with 10 g (~10 mmole $-\text{SO}_2\text{F}$) of the PSEPVE/VF2 copolymer prepared above, 3.85 g (40 mmole) of ammonium carbonate and 100 ml of MeOH/H₂O (50 v%). With gentle stirring, the reaction mixture was heated to 50°C for 24 hr, then cooled to room temperature. The polymer was collected by filtration then washed 4 times by suspending in distilled water at 25°C and filtering. The collected polymer was dried at 25°C under vacuum to a white powder. By ¹⁹F NMR analysis (DMF-d7), 100% of the $-\text{SO}_2\text{F}$ was converted and the polymer contained 8.2 mole% PSEPVE. The polymer could be pressed at 200°C into a thin film (5-10 mil) which was colorless, clear and tough.

WO 03/007453

PCT/US02/21527

EXAMPLE 2Hydrolysis of PSEPVE/VF2 copolymer film using excess ammonium carbonate in MeOH/H₂O and conversion to the sulfonic acid form

- 5 A film, 0.005 in. to 0.007 in. thick, was prepared from the PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in Example 1 by melt pressing at 200°C. The film was supported between Teflon™ mesh to prevent it from folding on itself and immersed for 24 hr in a 1-liter stirred bath containing a 0.4 molar ammonium carbonate solution in 1:1 methanol/water at 50°C. At the end of this period, the
- 10 supported film assembly was removed from the ammonium carbonate solution, rinsed with several portions of demineralized water, then immersed for 18 hr in a second 1-liter stirred bath containing 3 molar nitric acid at 70°C. At the end of this period, the supported film assembly was removed from the nitric acid solution, rinsed with several portions of demineralized water, then immersed in boiling
- 15 demineralized water for 2 hr. The water was changed several times during the boiling to remove residual nitric acid. At the end of this period, the supported film assembly was removed from the boiling demineralized water and immediately immersed in fresh demineralized water at ambient temperature. A 1.0 by 1.5 cm² section of the film was blotted dry and assembled into a conductivity cell. Proton
- 20 ion conductivity was measured at ambient conditions according to the method of Sone et al. J. Electrochem. Soc 143, 1254 (1996), and determined to be equal to 81×10^{-3} S/cm.

EXAMPLE 3Hydrolysis of PSEPVE/VF2 copolymer using excess ammonium carbonate in MeOH/H₂O

- 25 Example 1 was repeated, but heating was at 60°C for 24 hr for this example. By ¹⁹F NMR analysis (DMF-d₇), 100% of the -SO₂F was converted and the polymer contained 7.6 mole% PSEPVE.

EXAMPLE 4Hydrolysis of PSEPVE/VF2 copolymer using stoichiometric ammonium carbonate in MeOH

- 30 A 4 liter horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with a 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and charged with 1.65 liter of demineralized water and 6 g of ammonium perfluorooctanoate. The reactor was
- 35 sealed, pressurized with nitrogen to 100 psig and then vented to 0 psig. This pressure/venting cycle was repeated twice. The reactor was evacuated to -14 psig then purged with vinylidene difluoride (VF₂) to 0 psig. This evacuation/purge cycle was repeated twice. At 0 psig of VF₂ in the reactor, 20 ml of an aqueous

WO 03/007453

PCT/US02/21527

PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 300 psig at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The
5 polymerization initiated in 0.05 hr. A mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml) in a 4:1 mole ratio was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 300 psig pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 215 g of PSEPVE were fed to the reactor. The feeding of PSEPVE was then discontinued and VF2 was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed
10 maintaining about 300 psig pressure in the reactor, until an overall total of 334 g VF2 had been fed to the reactor. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 psig and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 22 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause
15 agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 551 g of white granular polymer. DSC
20 analysis showed a glass transition temperature at -26°C and a well defined crystalline melting point at 160°C ($\Delta H_f = 15.9 \text{ J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.28 wt% from which an average composition of 8.3 mole% PSEPVE and 91.7 mole% VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense,
25 free of voids or visible color.

A 3-necked 3000 ml flask was equipped with an overhead stirrer, heating mantle, dropping funnel, distillation head and nitrogen inlet. The flask was charged with 50 g (44 mmole $-\text{SO}_2\text{F}$) PSEPVE/VF2 copolymer prepared above, 4.2 g (44 mmole) of ammonium carbonate and 750 ml of MeOH. The reaction
30 mixture was stirred at 25°C for 24 hr. The reaction mixture was heated to reflux to distill off the MeOH. Toluene was added through the dropping funnel to maintain the fluid level in the flask. The distillation was continued until the distillate contained <1% MeOH by GLC analysis at which time heating was discontinued and the reaction mixture was cooled to 25°C with stirring. The
35 polymer was collected by filtration and washed on the filter with 500 ml toluene. The collected polymer was dried at 25°C under vacuum to a white powder. By ^{19}F NMR analysis (DMF- d_7), 100% of the $-\text{SO}_2\text{F}$ was converted and the polymer contained 9.5 mole% PSEPVE.

WO 03/007453

PCT/US02/21527

COMPARATIVE EXAMPLES*

Comparative examples show other alkali metal carbonates or tetraalkyl ammonium carbonates are either ineffective at $-SO_2F$ hydrolysis or degrade the polymer by discoloration and loss of PSEPVE.

5 COMPARATIVE EXAMPLE AHydrolysis of PSEPVE/VE2 copolymer using excess lithium carbonate in MeOH/H₂O

This example demonstrates that lithium carbonate is ineffective at complete hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of

10 Example 1.

A 3-necked 300 ml jacketed flask was equipped with a magnetic stir bar, condenser and nitrogen inlet. The flask was charged with 5 g (~5 mmole $-SO_2F$) of the PSEPVE/VE2 copolymer powder prepared in Example 1, 1.5 g (20 mmole) lithium carbonate and 50 ml MeOH/H₂O (50 v%). With gentle stirring, the
15 reaction mixture was heated to 50°C for 24 hr, then cooled to room temperature. The polymer was collected by filtration then washed 4 times by suspending in distilled water at 25°C and filtering. The collected polymer was dried at 25°C under vacuum to a white powder. By ¹⁹Fnmr analysis (DMF-d₇), only 1.7% of the $-SO_2F$ was converted and the polymer contained 8.2 mole% PSEPVE.

20 COMPARATIVE EXAMPLE BHydrolysis of PSEPVE/VE2 copolymer using excess lithium carbonate in MeOH/H₂O

This example demonstrates that lithium carbonate is ineffective at complete hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of

25 Example 3.

Comparative Example A was repeated, but heated 60°C/24 hr for this example. By ¹⁹Fnmr analysis (DMF-d₇), 28% of the $-SO_2F$ was converted and the polymer contained 7.9 mole% PSEPVE.

COMPARATIVE EXAMPLE C30 Hydrolysis of PSEPVE/VE2 copolymer using excess sodium carbonate in MeOH/H₂O

This example demonstrates that sodium carbonate hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 1 results in degradation of the starting polymer as evidenced by the substantial loss of functional
35 comonomer.

WO 03/007453

PCT/US02/11527

- A 3-necked 300 ml jacketed flask was equipped with a magnetic stir bar, condenser and nitrogen inlet. The flask was charged with 10 g (~10 mmole -SO₂F) of the PSEPVE/VE2 copolymer powder prepared in Example 1, 4.25 g (40 mmole) sodium carbonate and 100 ml MeOH/H₂O (50 v%). With gentle stirring, the reaction mixture was heated to 50°C for 24 hr, then cooled to room temperature. The polymer was collected by filtration then washed 4 times by suspending in distilled water at 25°C and filtering. The collected polymer was dried at 25°C under vacuum to a yellow powder. By ¹⁹Fmnr analysis (DMF-d7), 100% of the -SO₂F was converted and the polymer contained only 5.9 mole% PSEPVE. The polymer could be pressed at 200°C into a thin film (5-10 mil) which was colored.

COMPARATIVE EXAMPLE DHydrolysis of PSEPVE/VE2 copolymer using excess sodium carbonate in MeOH/H₂O

- This example demonstrates that sodium carbonate hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 3 results in degradation of the starting polymer as evidenced by the substantial loss of functional comonomer.
- Comparative Example C was repeated, but heated 60°C/24 hr for this example. By ¹⁹Fmnr analysis (DMF-d7), 100% of the -SO₂F was converted and the polymer contained only 5.1 mole% PSEPVE.

COMPARATIVE EXAMPLE EHydrolysis of PSEPVE/VE2 copolymer using excess potassium carbonate in MeOH/H₂O

- This example demonstrates that potassium carbonate is ineffective at complete hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 1. And further, this example demonstrates that potassium carbonate hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 1 results in degradation of the starting polymer as evidenced by the substantial loss of functional comonomer.
- A 3-necked 300 ml jacketed flask was equipped with a magnetic stir bar, condenser and nitrogen inlet. The flask was charged with 25 g (~25 mmole -SO₂F) of the PSEPVE/VE2 copolymer powder prepared in Example 1, 13.8 g (100 mmole) potassium carbonate and 250 ml MeOH/H₂O (50 v%). With gentle stirring, the reaction mixture was heated to 50°C/22 hr, then cooled to room temperature. The polymer was collected by filtration then washed 4 times by suspending in distilled water at 25°C and filtering. The collected polymer was dried at 25°C under vacuum to a yellow powder. By ¹⁹Fmnr analysis (DMF-d7),

WO 03/007453

PCT/US02/21527

87% of the $-SO_2F$ was converted and the polymer contained only 6.1 mole% PSEPVE. The polymer could be pressed at 200°C into a thin film (5-10 mil) which was colored.

COMPARATIVE EXAMPLE F

5 Hydrolysis of PSEPVE/VF2 copolymer using excess potassium carbonate in MeOH/H₂O

This example demonstrates that potassium carbonate hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 3 results in degradation of the starting polymer as evidenced by the substantial loss of functional

10 comonomer.

Comparative Example E was repeated, but heated 60°C/18 hr for this example. By ¹⁹Fnmr analysis (DMF-d₇), 100% of the $-SO_2F$ was converted and the polymer contained only 5.6 mole% PSEPVE.

COMPARATIVE EXAMPLE G

15 Hydrolysis of PSEPVE/VF2 copolymer using excess tetramethylammonium carbonate in MeOH/H₂O

This example demonstrates that tetramethylammonium carbonate is ineffective at complete hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 1. And further, this example demonstrates that

20 tetramethylammonium carbonate hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 1 results in degradation of the starting polymer as evidenced by the substantial loss of functional comonomer.

A 4-L horizontal, stainless-steel stirred polymerization reactor equipped with 4-bladed agitator, was flushed with nitrogen and charged with 1.65 liter of

25 demineralized water and 6 g of ammonium perfluorooctanoate. The reactor was sealed, pressurized with nitrogen to 100 psig and then vented to 0 psig. This pressure/venting cycle was repeated twice. The reactor was evacuated to -14 psig then purged with vinylidene difluoride (VF2) to 0 psig. This evacuation/purge cycle was repeated twice. At 0 psig of VF2 in the reactor, 20 ml of an aqueous

30 PSEPVE emulsion (containing 10 g PSEPVE) was injected into the reactor. The reactor contents were agitated at 200 rpm and heated to 60°C. The reactor was pressurized with VF2 to 300 psig at which time 0.9 g potassium persulfate dissolved in 20 ml demineralized water was injected at 10 ml/min. The

polymerization initiated in 0.06 hr. A mixture of VF2 and PSEPVE (as PSEPVE emulsion containing 0.5 g PSEPVE/ml) in a 2:1 mole ratio was fed to the reactor

35 at about the rate at which it was consumed maintaining about 300 psig pressure in the reactor. The reaction was continued in this manner until about 215 g of PSEPVE were fed to the reactor. The feeding of PSEPVE was then discontinued

WO 03/007453

PCT/US02/21527

and VF2 was fed to the reactor at about the rate at which it was consumed maintaining about 300 psig pressure in the reactor, until an overall total of 332 g VF2 had been fed to the reactor. The reactor contents were cooled to ambient temperature, vented to 0 psig and discharged as a milky-white polymer emulsion containing 22 wt% polymer. The polymer emulsion was frozen to cause agglomeration of the polymer particles and their separation from the aqueous phase. The polymer agglomerates were filtered and washed vigorously 4 times with filtered tap water at about 50°C then with demineralized water at ambient temperature. The washed polymer agglomerates were dried at 100°C under partial vacuum with a sweep of nitrogen to yield 524 g of white granular polymer. DSC analysis showed a glass transition temperature at -23°C at inflection and a well defined crystalline melting point at 165°C ($\Delta H_f = 20.0 \text{ J/g}$) on the second heat. Elemental analysis found: C, 30.33 wt% from which an average composition of 8.2 mole% PSEPVE and 91.8 mole% VF2 could be calculated. The polymer could be pressed into translucent white slabs and films at 200°C that were clean and dense, free of voids or visible color.

A 100 ml flask was equipped with reflux condenser, magnetic stir bar and nitrogen inlet. The flask was charged with 5.0 g (~5 mmole $-\text{SO}_2\text{F}$) PSEPVE/VF2 containing 8.4 mole% PSEPVE by ^{19}F nmr, 4.25 g (20 mmole) tetramethylammonium carbonate and 50 ml $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50 v%). With gentle stirring, the reaction mixture was heated to 50°C for 24 hr, then cooled to room temperature. The polymer was collected by filtration then washed 4 times by suspending in distilled water at 25°C and filtering. The collected polymer was dried at 25°C under vacuum to yield 4.12g (17.6% wt loss) of a discolored, dark amber powder. By ^{19}F nmr analysis (DMF- d_7), 73% of the $-\text{SO}_2\text{F}$ was converted and the polymer contained only 5.0 mole% PSEPVE.

COMPARATIVE EXAMPLE H

Hydrolysis of PSEPVE/VF2 copolymer using excess tetraethylammonium carbonate in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$

This example demonstrates that tetraethylammonium carbonate is ineffective at complete hydrolysis of the sulfonyl fluoride moiety under the conditions of Example 1.

A 100 ml flask was equipped with reflux condenser, magnetic stir bar and nitrogen inlet. The flask was charged with 5.0 g (~5 mmole $-\text{SO}_2\text{F}$) of the PSEPVE/VF2 copolymer powder prepared in Comparative Example G, 6.4 g (20 mmole) tetraethylammonium carbonate and 50 ml $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (50 v%). With gentle stirring, the reaction mixture was heated to 50°C for 24 hr, then cooled to room temperature. The polymer was collected by filtration then washed 4 times

WO 03/007453

PCT/US02/21527

by suspending in distilled water at 25°C and filtering. The collected polymer was dried at 25°C under vacuum to yield 4.78g (4.8% wt loss) of a white powder. By ^{19}F NMR analysis (DMF- d_7), only 28% of the $-\text{SO}_2\text{F}$ was converted and the polymer contained 8.6 mole% PSEPVE.

5

WO 03/007453

PCT/US02/11527

CLAIMS

What is claimed is:

1. A process for forming an ionomer, comprising
 contacting a polymer comprising
 5 monomer units of vinylidene fluoride and 0.5-50 mole% of a
 perfluoroalkenyl monomer having a pendant group of the
 formula

$$-(O-CF_2CFR)_a-O-CF_2(CFR)_b-SO_2F$$
 wherein R and R' are independently selected from F, Cl or a
 10 perfluorinated alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a = 0, 1
 or 2, b = 0 to 6,
 with an excess of a solution of ammonium carbonate for a period of
 time sufficient to obtain the degree of conversion desired to the
 ammonium sulfonate form of the polymer, thereby forming an
 15 ammonium ionomer.
2. The process of Claim 1 wherein the ammonium carbonate is dissolved
 in a mixture of methanol and water.
- 20 3. The process of Claim 1 further comprising the step of contacting said
 ammonium ionomer with a mineral acid to form a sulfonic acid ionomer.
4. The process of Claim 3 further comprising the step of contacting said
 sulfonic acid ionomer with a solution of an alkali metal salt.
- 25 5. The process of Claim 1 further comprising the step of contacting said
 ammonium ionomer with a solution of an alkali metal salt.
6. The process of Claim 4 wherein the alkali metal salt is LiCl.
- 30 7. The process of Claim 5 wherein the alkali metal salt is LiCl.
8. The process of Claim 1 further comprising the step of forming said
 polymer into a flat film or sheet prior to contacting with said solution of
 35 ammonium carbonate.
9. The process of Claim 1 further comprising the step of melt forming
 said ammonium ionomer into a shaped article.

WO 03/007453

PCT/US02/21527

10. The process of Claim 9 wherein said shaped article is a flat film or sheet.
11. The process of Claim 10 wherein the melt forming is accomplished by melt pressing.
12. The process of Claim 10 wherein the melt forming is accomplished by extrusion.
13. The process of Claim 3 wherein the ionomer is in the form of flat film or sheet.
14. The process of Claim 4 wherein the ionomer is in the form of flat film or sheet.
15. The process of Claim 5 wherein the ionomer is in the form of flat film or sheet.
16. An ionomer comprising monomer units of vinylidene fluoride and 0.5-50 mole% of a perfluoroalkenyl monomer having a pendant group of the formula

$$-(O-CF_2CFR)_aO-CF_2(CFR)_bSO_3^-NH_4^+$$
 wherein R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluorinated alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, a = 0, 1 or 2, b = 0 to 6.
17. The ionomer of Claim 16 in the form of a flat film or sheet.
18. The ionomer of Claim 16 comprising 0.5-36mole% of said perfluoroalkenyl monomer having a pendant group.
19. The ionomer of Claim 16 wherein a=1, b=1, R is trifluoromethyl, and R' is fluorine.

【国際公開パンフレット (コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/007453 A3

- (51) International Patent Classification: C08F 8444, 214/22, 216/14, C08F 7/14, 5/22
- (31) International Application Number: PCT/US2002/21527
- (32) International Filing Date: 9 July 2002 (09.07.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Date: 13 July 2001 (13.07.2001) US 60/205,128
- (71) Applicant (for all designated States except (52): E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US/US); 1007 Market Street, Wilmington, DE 19808 (US).
- (72) Inventors and
(73) Inventor/Applicant (for US only): BENJAMIN, Paul, Gregory (US/US); 2521 Kirtlington Drive, Wilmington, DE 19810 (US); EARNHART, William, Bruce (US/US); 123 Dewberry Drive, Rockville, DE 19077 (US).
- (74) Agent: SIEGELL, Barbara, C.; E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AP, AT, AU, AM, AZ, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO (cent, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 8 May 2003
- For more-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/007453 A3

(54) Title: FLUORINATED IONOMERS AND METHOD FOR THEIR PREPARATION

(57) Abstract: This invention concerns a method for forming ionomers by treatment with zirconium carbonate of copolymers having a substantially fluorinated, but not perfluorinated, polyethylenic backbone having pendant groups of fluorosulfonyl sulfonyl fluoride. Ionomers derived therefrom by ion exchange are useful in electrochemical applications such as batteries, fuel cells, electrolyte cells, ion exchange membranes, sensors, electrochemical capacitors, and modified electrodes.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/21527
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F8/44 C08F214/22 C08F216/14 C08J7/14 C08J5/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED MISCELLANEOUS DOCUMENTS SEARCHED (classical alone system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08J		
DOCUMENTS SEARCHED OTHER THAN MISCELLANEOUS DOCUMENTATION TO THE EXTENT THAT SUCH DOCUMENTS ARE INCLUDED IN THE FIELDS SEARCHED		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, whether practical, search terms used) EPO-Internal, MPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 025 092 A (FARNHAM WILLIAM BROWN ET AL.) 15 February 2000 (2000-02-15) claim 1	1-19
A	US 4 661 231 A (MATSUI KIYOHIDE ET AL.) 28 April 1987 (1987-04-28) claim 7	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are cited in the continuation of text C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are cited as follows.		
* Special categories of cited documents : "A" document claiming the priority status of the art which is not considered to be of particular relevance "C" series document but published on or after the international filing date "L" document which may have priority on priority claims or which is cited to establish the priority status of another claim or other special patent law application "O" document referred to as oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" prior document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application for which to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention, however, is considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document members of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 October 2002		Date of mailing of the international search report 15/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2911, München 8 NL - 2700 HW The Hague Tel. (431-113) 340-3500, Telex 31 631 epo nl, Fax: (431-113) 340-3016		Authorized officer Krahl, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No.

J.T/US 02/21527

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6025092	A	15-02-2000	AU 2594899 A	30-08-1999
			CA 2319543 A1	19-08-1999
			CN 1290273 T	04-04-2001
			EP 1053262 A1	22-11-2000
			JP 2002503734 T	05-02-2002
			NO 20004027 A	10-10-2000
			WO 9941292 A1	19-08-1999
			US 6140436 A	31-10-2000
US 4661231	A	28-04-1987	JP 1788459 C	10-09-1993
			JP 4075246 B	30-11-1992
			JP 60008309 A	17-01-1985
			JP 1673817 C	26-06-1992
			JP 3041084 B	21-06-1991
			JP 60084313 A	13-05-1985
			JP 1651312 C	30-03-1992
			JP 3012568 B	20-02-1991
			JP 59122520 A	16-07-1984
			DE 3376003 01	21-04-1988
			EP 0113481 A2	18-07-1984
			US 4567206 A	28-01-1986
			US 4659744 A	21-04-1987

Form PCT/ISA/210 (patent family member) 13/01/2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,QW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

(72)発明者 ファーナム、ウィリアム・ブラウン

アメリカ合衆国デラウェア州19707 ホツケシン・デューベリードライブ123

Fターム(参考) 4F073 AA11 BA15 BB01 EA01 EA55 EA57

4J100 AC24P AE38Q BA57Q BB18Q CA04 CA27 DA55 HA31 HB29 HB43

HE13 JA43

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)。

【公表番号】特表2004-537612(P2004-537612A)
 【公表日】平成16年12月16日(2004.12.16)
 【年通号数】公開・登録公報2004-049
 【出願番号】特願2003-513106(P2003-513106)
 【国際特許分類】

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月8日(2005.7.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

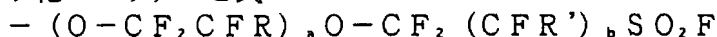
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アイオノマーを形成する方法であって、
 フッ化ビニリデンと式



(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1～10個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、a=0、1または2、b=0～6である)
 の側基を有する0.5～50モル%のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位を含んでなるポリマーを、ポリマーのスルホン酸アンモニウム形への所望の転化の程度を得るのに十分な時間、過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触させ、それによってアンモニウムアイオノマーを形成することを含んでなる方法。

【請求項2】

フッ化ビニリデンと式



(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1～10個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、a=0、1または2、b=0～6である)
 の側基を有する0.5～50モル%のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位を含んでなるアイオノマー。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

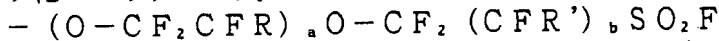
【補正の内容】

【0066】

100ml フラスコに還流冷却器、電磁攪拌棒および窒素注入口を備えつけた。フラスコに、比較例Gで調製した5.0g (約5ミリモル-SO₂F)のPSEPVE/VF2コポリマー粉体、6.4g (2.0ミリモル)炭酸テトラエチルアンモニウムおよび50mlのMeOH/H₂O (50体積%)を装入した。穏やかに攪拌しながら、反応混合物を50℃に24時間加熱し、それから室温に冷却した。ポリマーを濾過によって集め、次に25℃の蒸留水に懸濁させて濾過することによって4回洗浄した。集めたポリマーを真空下25℃で乾燥して4.78g (4.8%減量)の白色粉体を与えた。¹⁹Fnmr分析(DMF-d₇)により、-SO₂Fのたったの28%が転化され、ポリマーは8.6モル%PSEPVEを含有した。

本発明の好適な態様は下記のとおりである。

1. アイオノマーを形成する方法であって、フッ化ビニリデンと式



(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、a=0、1または2、b=0~6である)の側基を有する0.5~50モル%のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位を含んでなるポリマーを、ポリマーのスルホン酸アンモニウム形への所望の転化の程度を得るのに十分な時間、過剰の炭酸アンモニウム溶液と接触させ、それによってアンモニウムアイオノマーを形成することを含んでなる方法。

2. 炭酸アンモニウムがメタノールと水との混合物に溶解している上記1に記載の方法

3. 前記アンモニウムアイオノマーを鉱酸と接触させてスルホン酸アイオノマーを形成する工程をさらに含んでなる上記1に記載の方法。

4. 前記スルホン酸アイオノマーをアルカリ金属塩の溶液と接触させる工程をさらに含んでなる上記3に記載の方法。

5. 前記アンモニウムアイオノマーをアルカリ金属塩の溶液と接触させる工程をさらに含んでなる上記1に記載の方法。

6. アルカリ金属塩がLiClである上記4に記載の方法。

7. アルカリ金属塩がLiClである上記5に記載の方法。

8. 炭酸アンモニウムの前記溶液と接触させるのに先立って前記ポリマーをフラットフィルムまたはシートに成形する工程をさらに含んでなる上記1に記載の方法。

9. 前記アンモニウムアイオノマーを造形品へ溶融成形する工程をさらに含んでなる上記1に記載の方法。

10. 前記造形品がフラットフィルムまたはシートである上記9に記載の方法。

11. 溶融成形が溶融プレスによって成し遂げられる上記10に記載の方法。

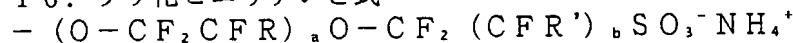
12. 溶融成形が押出によって成し遂げられる上記10に記載の方法。

13. アイオノマーがフラットフィルムまたはシートの形態にある上記3に記載の方法

14. アイオノマーがフラットフィルムまたはシートの形態にある上記4に記載の方法

15. アイオノマーがフラットフィルムまたはシートの形態にある上記5に記載の方法

16. フッ化ビニリデンと式



(式中、RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有するパーフッ素化アルキル基から選択され、a=0、1または2、b=0~6である)の側基を有する0.5~50モル%のパーフルオロアルケニルモノマーとのモノマー単位を含んでなるアイオノマー。

17. フラットフィルムまたはシートの形態の上記16に記載のアイオノマー。

18. 側基を有する0.5~36モル%の前記パーフルオロアルケニルモノマーを含ん

でなる上記 16 に記載のアイオノマー。

19. $a=1$ 、 $b=1$ 、 R がトリフルオロメチルであり、そして R' がフッ素である上記 16 に記載のアイオノマー。